

die der Hilfsmetalle zugänglich sind. Im Idealfalle werden dabei die Hilfsmetalle an der Kathode wieder zurückgewonnen und in den Prozeß zurückgeführt. In der idealsten Form eines solchen Verfahrens werden die Hilfsmetalle durch Addition von Wasserstoff und Olefinen in ihre Alkylverbindungen zurückverwandelt.

Im Mülheimer Institut ist viele Jahre lang vornehmlich mit alkali-aluminium-organischen Komplexverbindungen als Elektrolyten gearbeitet worden, und es sind zahlreiche Varianten der elektrochemischen Synthese, insbes. von Tetraäthylblei, Diäthylquecksilber und anderen ähnlichen Metallalkylen möglich. Eine dieser verschiedenen Kombinationen hat sich in mehrfacher Hinsicht als besonders vorteilhaft erwiesen, nämlich die Elektrolyse einer Mischung von $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{KF} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ unter Verwendung einer Quecksilberkathode. Hierbei bildet sich an der Anode neben dem gewünschten Metallalkyl die Verbindung $\text{KAl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{F}$, von der sich die Metallalkyle leicht abtrennen lassen, während an

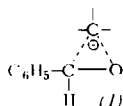
der Kathode zunächst Kaliumamalgam erhalten wird. Zur Regenerierung wird mit Natriumhydrid und Äthylen behandelt, wobei eine Mischung von $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und $\text{KAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ anfällt, in der sich dann das Natrium durch Schüttein mit dem Kaliumamalgam aus der Elektrolyse vollständig gegen Kalium austauschen läßt. Das entstehende Natriumamalgam wird entweder auf Natriumhydroxyd oder (elektrolytisch) auf Natriummetall aufgearbeitet. Das Verfahren gestattet es, besondere Vorteile der Verwendung nur Kaliumkationen enthaltender Elektrolyte auszunutzen und trotzdem in der Regenerierung nur das billige Natrium einzusetzen. Für die Praxis der Elektrolysen sind besondere Elektrolysezellen mit rotierenden Scheibenelektroden entwickelt worden, die sich im Dauerbetrieb mit 200–250 Amp bei Stromdichten von 40–50 Amp/qdm und Spannungen von 3,5–4 Volt bestens bewährt haben. Für die Quecksilberalkyle wurde erstmals eine Zelle mit rotierenden Anoden und Kathoden gebaut. [VB 659]

Stereochemie und Reaktionsmechanismus der Isomerisation anionisierter Äther

U. Schöllkopf, Heidelberg

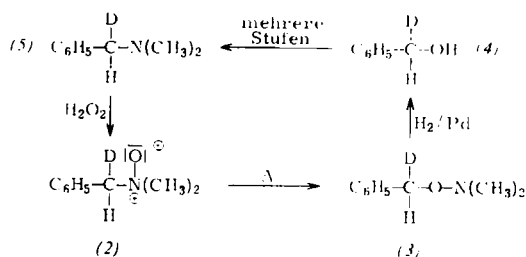
GDCh-Ortsverband Marburg/L., am 9. November 1962

Bei der Isomerisation optisch aktiver anionisierter Benzylalkyläther geht die optische Aktivität weitgehend verloren, was gegen einen $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus mit Übergangszustand (1) spricht. Kreuzungsversuche ergaben, daß sich die Umlagerung praktisch intramolekular vollzieht. Kontrollversuche mit deuterierten Modellschubstanzen bewiesen, daß die Racemisierung während der Isomerisation eintritt. Das Ausmaß



der Racemisierung hängt von der Natur der wandernden Gruppe ab. Ein zweistufiger Eliminierungs-Additionsmechanismus wurde vorgeschlagen, der die bisherigen Befunde erklärt.

Untersucht wurde ferner die Stereochemie der Umlagerung von Aminoxyden zu Hydroxylamin-Derivaten (Meisenheimer-Umlagerung). Als Studienobjekt geeignet erwies sich hier die Isomerisation des optisch aktiven Benzyl-(α -D)-N,N-dimethylaminoxids (2) zum optisch aktiven O-Benzyl-(α -D)-N,N-dimethylhydroxylamin (3). (2) erhält man aus dem von Streitwieser [1] ausgehend von optisch aktivem Benzylalkohol-(α -D) (4) bereiteten Amin (5). (3) läßt sich mit Pd-Tierkohle in Äthanol zu (4) spalten, ohne daß das Asymmetriezentrum verletzt wird.



Ein optischer Vergleich des eingesetzten und des zurückgewonnenen (4) ergab, daß die Aktivität zu rd. 80 % verlorengeht. Die Drehwerte wurden mit einem lichtelektrischen Polarimeter gemessen (mittlerer Fehler $\pm 0,003^\circ$). Das Deu-

[1] Prof. A. Streitwieser sei für wertvolle Ratschläge gedankt.

terium-Atom wird bei diesem Cyclus nicht gegen Wasserstoff ausgetauscht. Diese Ergebnisse sprechen für einen zweistufigen Verlauf der Aminoxyd-Umlagerung [2]. [VB 667]

[2] Vgl. U. Schöllkopf u. W. Fabian, Liebigs Ann. Chem. 642, 1, 16 (1961).

Phasengrenzreaktionen gasförmig-fest in Wechselwirkung mit Transportprozessen von Stoff und Wärme

E. Wicke, Münster

GDCh-Ortsverband Harz, Clausthal, am 14. Dezember 1962

Die Untersuchung der Wechselwirkungen von Transportprozessen mit einer exothermen Umsetzung an und in einem vom Gas angeströmten porösen Festkörper (Korn, Rohrwand) führt zu den Problemen des inneren Stoff- und Wärmetransports (Konzentrationsverarmung bzw. Übertemperatur im porösen Gefüge) und zu solchen des äußeren Transportes: Konzentrations- bzw. Temperatursprünge zwischen der äußeren Festkörperoberfläche und dem Gasstrom. Die Länge der Reaktionszone bei Reaktionen an der Rohrwand bzw. in Kornschüttungen ist im wesentlichen proportional der Lineargeschwindigkeit des Gasstroms und der (für die Einheit des Reaktorvolumens angesetzten) effektiven Geschwindigkeitskonstante. Diese selbst hängt von den Systemvariablen ab, bei jeder der vier Transportarten in verschiedener Weise.

Als weitgehend geklärt können die Probleme des inneren und äußeren Stofftransports unter isothermen Bedingungen gelten. Ein technisch wichtiges Beispiel ist hier z. B. die Frage, ob zur Koksersparung im Hochofen reaktionsträger oder reaktionsfähiger Koks vorzuziehen ist [1].

Das Problem des inneren Wärmetransportes ist bisher noch wenig bearbeitet worden. Die Untersuchung des äußeren Wärmetransportes führte zu interessanten thermischen Instabilitäten des Systems: Feststoff = Träger der chemischen Wärmeerzeugung und Gasstrom = Träger der Wärmeabführung [2]. Unter bestimmten Bedingungen verschiebt sich der Reaktionsablauf aus dem kinetischen Bereich in den Stoffübergangsbereich. Dann setzen sich die gasförmigen Reaktionspartner unter steilem Temperaturanstieg längs weniger Korndurchmesser vollständig um. Im Anschluß an Messungen der Wanderungsgeschwindigkeiten solcher „Zündzonen“ gelang es, bei der katalytischen CO-Oxydation solche Reaktionszonen halbkugelförmig stationär zu erzeugen. Die Zonen verhalten sich dann in mehrfacher Hinsicht analog homogenen Flammen in einer Potentialströmung. [VB 675]

[1] G. Heynert u. K. Hedden, Chemie-Ing.-Techn. 33, 469 (1961).

[2] C. Wagner, Chem. Techn. N. F. 18, 28 (1945).